



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C07D 261/04, A01N 25/32</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 91/08202</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP90/01966</b> (22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1990 (17.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 010.1 25. November 1989 (25.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HO- ECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Post- fach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LÖHER, Heinz, Josef [DE/DE]; Amselweg 9, D-6238 Hofheim am Taunus (DE). SCHWAB, Wilfried [DE/DE]; Auf den Erlen 1d, D-6200 Wiesbaden (DE). BAUER, Klaus [DE/DE]; Do- rner Straße 53d, D-6450 Hanau (DE). BIERINGER, Hermann [DE/DE]; Eichenweg 26, D-6239 Eppstein/ Taunus (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELL- SCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Pa- tent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Pa- tent), SU, US.  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: ISOXAZOLINES, METHOD OF PREPARATION THEREOF, AND THEIR USE AS PLANT-PROTECTION AGENTS (54) Bezeichnung: ISOXAZOLINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS PFLANZENSCHÜTZENDE MITTEL			
<div style="text-align: center;"><p style="text-align: right;">(I)</p></div>			
(57) Abstract  Disclosed are compounds of the formula (I), in which Z, X and n are as defined in claim 1. Such compounds can be used as antidotes against the phytotoxicity of many herbicides used on crops, without diminishing the effect of the herbicide against weeds.  (57) Zusammenfassung  Verbindungen der Formel (I), worin Z, X und n wie in Anspruch 1 definiert sind, sind als Antidote gegen die Phytotoxizität von vielen Herbiziden bei Kulturpflanzen einsetzbar, ohne daß die herbizide Wirksamkeit gegen Schadpflanzen beeinträchtigt wird.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

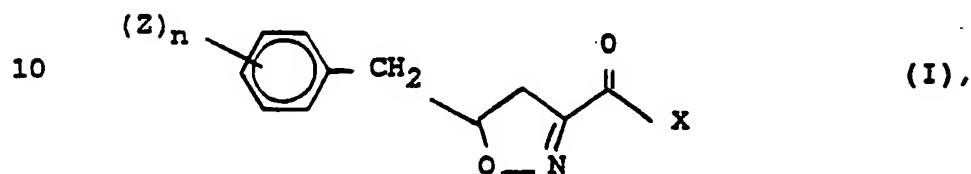
AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

## Beschreibung

## Isoxazoline, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als pflanzenschützende Mittel

Die Erfindung betrifft Safener oder Antidote, die in Kombination mit Herbiziden die Phytotoxizität der Herbizide bei Kulturpflanzen herabsetzen können.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind pflanzenschützende Isoxazoline der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze



worin

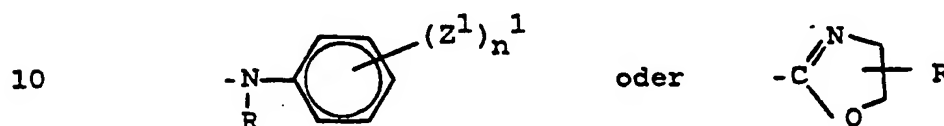
- 15 Z unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano oder Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Cycloalkyl, wobei die letzten vier genannten Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiert sind, oder ferner Amino, Mono- oder Dialkylamino, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und
- 20 Phenoxy unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder Halogenalkyl substituiert sind, oder zwei benachbarte Substituenten Z zusammen für eine divalente Gruppe der Formel  $-OCH_2O-$ ,  $-S-CH_2-O-$  oder  $-S-CH_2-S-$ , die unsubstituiert oder durch
- 25 Alkyl substituiert ist, stehen,

n eine ganze Zahl von 0 bis 5,

- 30 X Hydroxy oder Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio oder Cycloalkoxy, wobei die fünf letztgenannten Reste

unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus  
der Gruppe Alkoxy, Alkylthio, Mono- und Dialkylamino,  
Phenyl, substituiertes Phenyl, Cyano und Halogen  
substituiert sind, oder

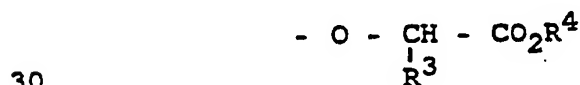
5 ferner Phenoxy oder substituiertes Phenoxy, oder  
ferner Trialkylsilylmethoxy, einen Rest der Formel



worin jeweils R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet,  $Z^1$   
unabhängig von Z die oben bei Z genannten Bedeutungen  
15 hat und  $n^1$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, oder  
ferner Amino, Mono- oder Dialkylamino, Cycloalkylamino,  
Hydrazino, Alkyl- oder Dialkylhydrazino, Pyridino,  
Morpholino, Dimethylmorpholino, einen Rest der Formel



worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Alkylreste  
25 bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit dem sie  
verknüpfenden C-Atom einen Cycloalkylrest bilden, oder  
ferner einen Rest der Formel



worin  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff  
oder Alkyl stehen,  
bedeuten.

35

In der Formel (I) können Alkyl-, Alkoxy-, Haloalkyl-, Alkylamino- und Alkylthioester sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste, auch in den  
5 zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, t- und 2-Butyl, die isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylreste sowie die längerkettigen Fettalkylreste mit bis zu 24 C-Atomen;  
10 bevorzugt sind C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste. Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, vorzugsweise (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl- und -Alkinylreste. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor  
15 oder Chlor.

Im Falle X = OH können die Verbindungen der Formel (I) Salze bilden. Erfindungsgemäß einsetzen lassen sich die in der Landwirtschaft verwendbaren Salze. Als solche kommen  
20 beispielsweise Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze, Ammoniumsalze oder substituierte Ammoniumsalze, die 1 bis 4-fach durch Alkyl- und/oder Alkanolreste mit vorzugsweise bis zu 4 C-Atomen substituiert sind, in Frage.

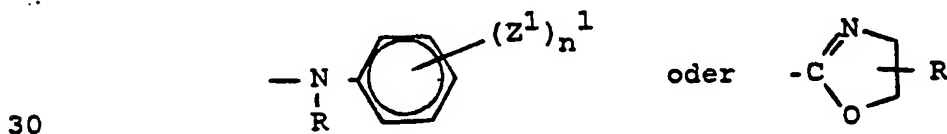
25 Ferner erfaßt Formel (I) auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere auch reine Enantiomere und deren Gemische (z.B. Racemate). Stereoisomere können vor allem auftreten, wenn asymmetrische C-Atome oder geeignet  
30 substituierte Doppelbindungen in der Formel (I) vorhanden sind. Ein asymmetrisches C-Atom ist das an dem Sauerstoffatom im Isoxazolinring gebundene C-Atom.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße  
35 pflanzenschützende Verbindungen der Formel (I), in der Z unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen unsubstituiert oder ein-

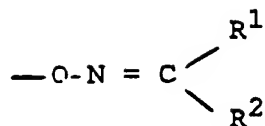
oder mehrfach durch Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor substituiert sind, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl substituiert ist, Amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, 5 Hydroxymethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-methyl, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder einfach durch Trifluormethyl oder durch ein oder mehrere Halogenatome und ein Trifluormethyl substituiert ist, oder zwei benachbarte 10 Substituenten Z für die divalente Gruppe -O-CH<sub>2</sub>-O-, -S-CH<sub>2</sub>-O- oder -S-CH<sub>2</sub>-S- stehen und n 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

15 Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), in der

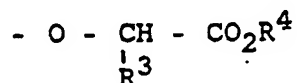
X Hydroxy, -OCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Cycloalkoxy, Phenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy, Phenoxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyloxy, 20 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkinyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)Alkoxy, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)Alkylthio, Cyano oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, 25 einen Rest der Formel



worin jeweils R Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl bedeutet, Z<sup>1</sup> die bei Z oben genannte Bedeutung hat und n<sup>1</sup> 0, 1, 2 oder 3 ist, oder 35 ferner Amino, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkylamino, Hydrazino, Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino, einen Rest der Formel



- 5        worin  
           $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )Alkyl bedeuten  
          oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gemeinsam mit dem sie verknüpfenden  
          C-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest  
          bilden,  
 10        oder einen Rest der Formel

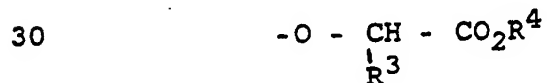


- 15        worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff  
          oder ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkyl stehen,  
          bedeutet.

- Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I)  
 20        oder deren Salzen,  
          worin

- Z unabhängig voneinander Halogen, insbesondere Fluor oder  
          Chlor, Nitro, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )Alkyl, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )Alkoxy oder  
          Trifluormethyl und  
 25        n 0, 1 oder 2 bedeuten,  
          sowie solche Verbindungen der Formel (I), in denen

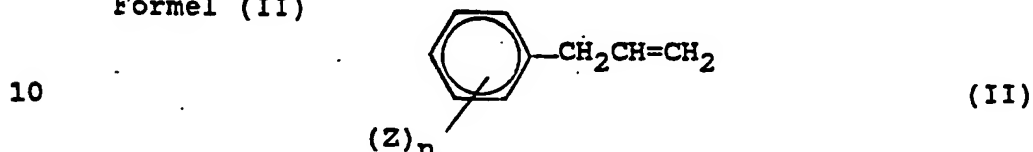
X Hydroxy, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkoxy oder einen Rest der Formel



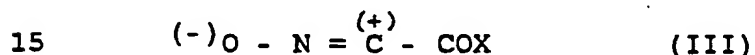
- worin  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^4$  für Wasserstoff  
          oder ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkyl stehen,  
 35        bedeutet.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), in der Z, n und X jeweils für bevorzugt genannte Bedeutungen stehen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



worin  $(Z)_n$  die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, mit einem Nitriloxid der Formel (III)



worin X die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, umgesetzt.

- 20 Als Lösungsmittel eignen sich unpolare organische Lösungsmittel, z.B. Ether wie Diethylether oder THF.

Die Ausgangsverbindungen der Formel (II) und (III) sind literaturbekannt (vgl. J. Org. Chem. 25, 1160 (1960); J. Med. Chem. 17 (1974), 549-552; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 968-969; und dort genannte Zitate) oder lassen sich analog bekannten Verbindungen herstellen. Die Nitriloxide der Formel (III) werden dabei in der Regel in situ aus 2-Halogeno-2-hydroximinoessigsäure(derivaten) unter Einwirkung von Basen hergestellt und direkt mit schon in der Reaktionsmischung enthaltender Verbindung der Formel (II) umgesetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer temperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt.

- 35 Die Verbindungen der Formel (I) enthalten ein Asymmetriezentrum am C-Atom, das im Isoxazolinring an dem Sauerstoffatom gebunden ist. Entsprechende enantiomere Formen können nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Racemattrennung, erfolgen. Eine Racemattrennung ist in der Regel über



diastereomere Salze der Verbindungen der Formel I, in der  
X = OH bedeutet, mit optisch aktiven Basen möglich.

5 Die Verbindungen der Formel (I) reduzieren oder unterbinden  
unerwünschte phytotoxische Nebenwirkungen, die beim Einsatz  
von Herbiziden in Nutzpflanzenkulturen auftreten können.

10 Die Verbindungen der Formel (I) und die herbiziden Wirkstoffe  
können zusammen oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander  
ausgebracht werden. Die Verbindungen der Formel (I) sind dann  
in der Lage, schädliche Nebenwirkungen der Herbizide bei  
Kulturpflanzen zu vermindern oder völlig aufzuheben, ohne die  
Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu  
beeinträchtigen.

15 Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher  
Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden.  
Solche Verbindungen, die die Eigenschaft besitzen,  
Kulturpflanzen gegen phytotoxische Schäden durch Herbizide  
20 zu schützen, werden "Antidote" oder "Safener" genannt.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels der  
Verbindungen der Formel (I) herabgesetzt werden können, sind  
z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide,  
25 substituierte Phenoxy-, Naphthoxy-,  
Phenoxyphenoxy-, Benzyloxyphenoxy- und  
Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate sowie  
Cyclohexandionderivate. Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure-  
derivate sind z.B. Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-,  
30 Pyridyloxy-, Benzoxazyloxy-, Benzthiazolyloxy-phenoxy-  
carbonsäureester. Bevorzugt sind Phenoxyphenoxy- und  
Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester. Als Ester kommen  
hierbei insbesondere niedere Alkyl-, Alkenyl- und  
Alkinylester in Frage.

35 Beispielsweise seien, folgende Herbizide genannt, ohne daß  
dadurch eine Beschränkung erfolgen soll:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy-, Benzylphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-,  
-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl- und -(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkinylester, wie  
2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,  
5 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-  
propionsäuremethylester, 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-  
propionsäuremethylester,  
10 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-  
säureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-  
propionsäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-  
phenoxy)-propionsäurepropargylester,  
2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-  
15 propionsäureethylester, 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-  
pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-  
propionsäurebutylester, 2-(4-(3-Fluor-5-chlorpyridyl-2-oxy)-  
phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(3-Fluor-5-  
20 chlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester,  
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,  
2-(4-(5-Chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)-phenoxy)-thiopropionsäure-  
25 5-methoxycarbonylmethylester,

B) Chloracetanilid-Herbizide wie  
N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid,  
N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-methyl-6-ethyl-chloracetanilid,  
30 N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-  
dimethylanilid,

C) Thiocarbamate wie  
S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder S-Ethyl-N,N-  
35 diisobutylthiocarbamat,

- D) Cyclohexandion-Derivate wie
- Methyl-3-(1-allyloxyimino)butyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-  
2-oxocyclohex-3-encarboxylat
- 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-  
5 2-cyclohexen-1-on,  
2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-  
2-cyclohexen-1-on,  
2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-  
oxocyclohexenol,  
10 2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminobutyl)-5-(2-ethylthio)propyl)-  
3-hydroxy-cyclohex-2-enon  
2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-  
cyclohex-2-enon oder  
2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-  
15 hydroxy-2-cyclohexen-1-on.

Das Mengenverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter  
Grenzen, vorzugsweise im Bereich zwischen 1:10 und 10:1,  
insbesondere zwischen 2:1 und 1:10, liegen. Die jeweils  
20 optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind abhängig vom  
Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener  
sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes und  
lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche  
ermitteln.

25 Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor  
allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis,  
Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrübe, Zuckerrohr  
und Sojabohne.

30 Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften  
zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung  
der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die  
Saatfurchen eingebracht werden oder zusammen mit dem  
35 Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet  
werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung

der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Verbindungen der Formel (I) können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und variieren im allgemeinen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation, Abszission und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Des weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die Verbindungen der Formel (I) oder deren Kombination mit einem oder mehreren der genannten Herbizide bzw. Herbizidgruppen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als

Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage:  
Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC),  
wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL),  
Emulsionen (EW), versprühbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS)  
5 Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen,  
Suspensionskonzentrate (SC), Stäubemittel (DP), ölmischbare  
Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von  
Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptions-Granulaten,  
Granulate zur Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche  
10 Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG),  
ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt  
und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler,  
15 "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München,  
4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations",  
Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray  
Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

20 Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie  
Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere  
Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden  
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of  
Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland  
25 Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay  
Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.,  
Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y.  
1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual",  
MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood,  
30 "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co.  
Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive  
Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976;  
Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7,  
C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

5

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die Mittel, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) enthalten. Vor allem sind diese einerseits pflanzenschützende Mittel die einen oder mehrere Verbindungen der Formel (I) und dem jeweiligen Formulierungstyp entsprechende übliche inerte Hilfsmittel enthalten, und andererseits herbizide Mittel, die eine Kombination von Verbindungen der Formel (I) und ein oder mehrere Herbizide und dem jeweiligen Formulierungstyp entsprechende übliche Hilfsmittel enthalten.

15

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylphenolsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

25

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-

35

Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

- 5 Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

- 10 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, 15 Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

- 20 Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0.1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I), oder Wirkstoffgemisch Antidot/Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

- In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren 30 Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 35 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

5

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

10

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

20

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

#### A. Formulierungsbeispiele

25

a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

30

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

35



- 5 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 10 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- 15 e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man
- |    |    |  |
|----|----|--|
|    | 75 | Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I, |
| 10 | "  | ligninsulfonsaures Calcium,                  |
| 20 | 5  | Natriumlaurylsulfat,                         |
|    | 3  | Polyvinylalkohol und                         |
|    | 7  | Kaolin                                       |
- 25 mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- 30 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
- 35

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),  
5           "           2,2'-Dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures  
                          Natrium,  
2           "           oleoymethyltaurinsaures Natrium,  
5           1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,  
17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und  
50           "           Wasser

10           auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert,  
                  anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so  
                  erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer  
                  Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

#### 15           B) Chemische Beispiele

5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester  
(Beispiel Nr. 93)

20           Zu 10,7 g 2,4-Dichlor-1-allylbenzol in 270 ml Ether läßt man  
18,8 ml Triethylamin tropfen. Anschließend läßt man langsam  
innerhalb von 5 Stunden eine Lösung aus 20,55 g 2-Chlor-2-  
hydroximino-essigsäureethylester in 270 ml Ether zutropfen.  
Danach wird 24 Stunden lang gerührt, mit Wasser extrahiert,  
die Etherphase getrocknet und Ether abdestilliert. So werden  
25           35,5 g (98 % der Theorie) des oben bezeichneten Produkts  
mit einem Brechungsindex von  $n_D^{25} = 1,534$  erhalten.

2-Chlor-2-hydroximino-essigsäureethylester  
(Ausgangsmaterial für Beispiel Nr. 93)

30

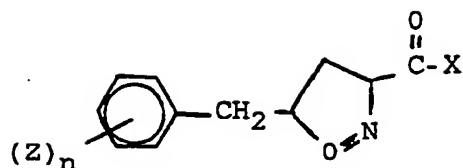
69,8 g Glycinethylesterhydrochlorid werden in 120 ml Wasser  
und 41 ml konzentrierter Salzsäure vorgelegt. Bei -10°C  
werden dann innerhalb 1 Stunde 38 g NaNO<sub>2</sub> in 60 ml Wasser  
zugetropft. Nach einer halben Stunde gibt man weitere 42,5 ml  
35           konzentrierte Salzsäure zu und dann innerhalb 1 Stunde  
weitere 38 g NaNO<sub>2</sub> in 60 ml Wasser. Es wird 1 Stunde bei  
-10°C nachgerührt. Daraufhin wird mit Ether extrahiert

und die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Ether wird abdestilliert und die Kristalle getrocknet. So werden 38 g (50 % der Theorie) 2-Chlor-2-hydroximino-essigsäureethylester mit einem Schmelzpunkt von 81 - 82°C erhalten.

In der folgenden Tabelle I ist das obengenannte Beispiel zusammen mit weiteren Beispielen aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt werden können.

Die analogen Isoxazolincarbonsäuren können aus den entsprechenden Estern bzw. die Isoxazolinester wahlweise aus den entsprechenden Carbonsäuren nach im Prinzip bekannten Methoden hergestellt werden.

Tabelle I



Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sup>20</sup> <sub>D</sub> )
1	n = 0	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
2	"	-OCH <sub>3</sub>	75 - 77°C
3	"	-OH	128°C
4	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(1,5199)
5	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
6	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
7	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
8	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
9	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,5091)
11	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
12	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
13	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
14	"	-NH <sub>2</sub>	
15	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
16	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
17	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
18	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
19	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
20	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
21	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
22	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
23	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. ( $n_D^{20}$ )
24	4-F	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
25	"	-OCH <sub>3</sub>	138 - 140°C
26	"	-OH	
27	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
28	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
29	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
30	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
31	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
32	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
33	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
34	"	-NH-NH <sub>2</sub>	Öl
35	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
36	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
37	"	-NH <sub>2</sub>	
38	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
39	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
40	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
41	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
42	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
43	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
44	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub>	
45	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
46	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. ( $n_D^{20}$ )
47	4-Cl	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
48	"	-OCH <sub>3</sub>	92°C
49	"	-OH	140°C
50	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(1,5075)
51	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
52	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
53	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
54	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
55	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
56	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,514)
57	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
58	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
59	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
60	"	-NH <sub>2</sub>	
61	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
62	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
63	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
64	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
65	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
66	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
67	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
68	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
69	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. ( $n_D^{20}$ )
70	2-Cl	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,526)
71	"	-OCH <sub>3</sub>	(1,547)
72	"	-OH	80°C
73	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(1,533)
74	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
75	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(1,523)
76	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
77	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
78	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
79	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
80	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
81	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
82	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
83	"	-NH <sub>2</sub>	
84	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
85	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
86	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
87	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
88	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
89	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
90	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub>	
91	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
92	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. ( $n_D^{20}$ )
93	2,4-Cl <sub>2</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,534)
94	"	-OCH <sub>3</sub>	(1,544)
95	"	-OH	40°C
96	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
97	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
98	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
99	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
100	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
101	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
102	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
103	"	-NH-NH <sub>2</sub>	Öl
104	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
105	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
106	"	-NH <sub>2</sub>	
107	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
108	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
109	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
110	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
111	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
112	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
113	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
114	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
115	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	



## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
116	2-OCH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
117	"	-OCH <sub>3</sub>	
118	"	-OH	
119	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
120	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
121	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
122	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
123	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
124	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
125	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
126	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
127	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
128	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
129	"	-NH <sub>2</sub>	
130	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
131	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
132	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
133	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
134	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
135	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
136	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
137	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
138	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
139	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
140	"	-OCH <sub>3</sub>	
141	"	-OH	
142	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
143	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
144	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
145	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
146	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
147	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
148	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
149	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
150	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
151	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
152	"	-NH <sub>2</sub>	
153	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
154	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
155	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
156	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
157	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
158	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
159	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
160	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
161	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
162	2,3,4,5,6-F <sub>5</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89°C
163	"	-OCH <sub>3</sub>	121°C
164	"	-OH	
165	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
166	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
167	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
168	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
169	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
170	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
171	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
172	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
173	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
174	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
175	"	-NH <sub>2</sub>	
176	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
177	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
178	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
179	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
180	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
181	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
182	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
183	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
184	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
185	3,4-O-CH <sub>2</sub> -O-	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,541)
186	"	-OCH <sub>3</sub>	102°C
187	"	-OH	147-149 °C
188	"	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(1,516)
189	"	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
190	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(1,528)
191	"	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
192	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
193	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
194	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
195	"	-NH-NH <sub>2</sub>	
196	"	-OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
197	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
198	"	-NH <sub>2</sub>	
199	"	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
200	"	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
201	"	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
202	"	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	
203	"	-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	
204	"	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
205	"	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
206	"	-OCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
207	"	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
208	4-CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
209	2-CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
210	4-CF <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
211	2-CF <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
213	4-CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> CO-OCH <sub>3</sub>	
214	2-CF <sub>3</sub>	-OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
215	2-OCHF <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
216	"	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
217	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
218	4-OCHF <sub>2</sub>	-OCH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
219	"	-OCH <sub>3</sub>	
220	"	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
221	3-CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
222	3-F	-OCH <sub>3</sub>	
223	3-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
224	3,5-Cl <sub>2</sub>	-OH	
225	3,5-F <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
226	2-OCF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
227	"	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
228	"	-OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
229	4-OCF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
230	"	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
231	"	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
232	3-OCF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
233	2-SCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
234	3-SCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
235	4-SCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
236	2-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
237	3-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
238	4-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
239	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
240	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
241	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
242	2-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
243	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
244	4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	
245	2-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	

## Fortsetzung Tabelle I

Nr.	(Z) <sub>n</sub>	X	Schmp. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
246	4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
247	2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
248	3-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
249	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
250	4-NO <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
251	"	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
252	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
253	2-NO <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
254	3-NO <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
255	2-CN	-OCH <sub>3</sub>	
256	3-CN	-OCH <sub>3</sub>	
257	4-CN	-OCH <sub>3</sub>	
258	2-CN,4-Cl	-OCH <sub>3</sub>	
259	2-Cl,4-CN	-OCH <sub>3</sub>	
260	2-CH <sub>3</sub> ,4-CN	-OCH <sub>3</sub>	
261	4-Cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
262	4-Cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
263	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
264	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	
265	4-(2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )	-OCH <sub>3</sub>	
266	4-OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2,4)	-OCH <sub>3</sub>	
267	4-(2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	-OCH <sub>3</sub>	
268	4-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	-OCH <sub>3</sub>	
269	4-(2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-)	-OCH <sub>3</sub>	
270	4-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-)	-OCH <sub>3</sub>	
271	4-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1,505)

### C. Biologische Beispiele

#### Beispiel 1

Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3-4-Blattstadium herangezogen und dann mit erfindungsgemäßen Verbindungen und Herbiziden im Nachauflaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 800 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Ergebnisse aus Tabelle II veranschaulichen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden an Kulturpflanzen effektiv reduzieren können.

Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Tabelle II

## Safenerwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen

## Herbizid (H)

Safener Nr.	Dosis kg a.i./ha	Kulturpflanzenschädigung (%)	
		TRAЕ	HOVU
H	2,0	80	-
	0,2	-	85 - 90
H+1	2,0 + 1,25	20	-
H+1	0,2 + 1,25	-	30
H+3	2,0 + 1,25	25	-
H+3	0,2 + 1,25	-	35
H+2	0,2 + 1,25	-	40
H+4	"	-	40
H+10	"	-	40
H+24	"	-	50
H+47	"	-	40
H+49	"	-	50
H+26	"	-	40
H+70	"	-	18
H+71	"	-	20
H+72	"	-	20
H+73	"	-	28
H+75	"	-	20
H+94	"	-	10
H+95	"	-	50

## Abkürzungen:

TRAЕ = Triticum aestivum (Weizen)

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

a.i. = Aktivsubstanz (d.h. bezogen auf reinen Wirkstoff)

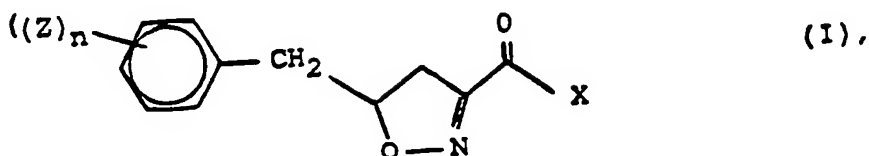
H = 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)phenoxy-  
propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl)

Safener Nr. = s. Nr. des Herstellungsbeispiels aus Tabelle I



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



worin

10 Z unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano oder Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Cycloalkyl, wobei die letzten vier genannten Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiert sind, oder ferner Amino, Mono- oder Dialkylamino, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy unabhängig voneinander unsubstituiert oder

15 ein- oder mehrfach durch Halogen oder Halogenalkyl substituiert sind, oder zwei benachbarte Substituenten Z zusammen für eine divalente Gruppe der Formel  $-OCH_2O-$ ,  $-S-CH_2-O-$  oder  $-S-CH_2-S-$ , die unsubstituiert oder durch Alkyl substituiert ist, stehen,

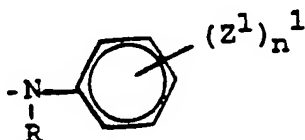
20

n eine ganze Zahl von 0 bis 5,

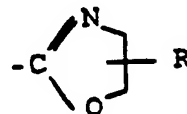
25 X Hydroxy oder Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio oder Cycloalkoxy, wobei die fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Alkoxy, Alkylthio, Mono- und Dialkylamino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Cyano und Halogen substituiert sind, oder

30 ferner Phenoxy oder substituiertes Phenoxy, ferner Trialkylsilylmethoxy, einen Rest der Formel

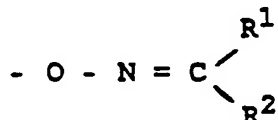
35



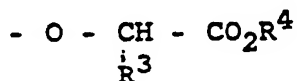
oder



worin jeweils R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet,  $Z^1$   
 unabhängig von Z die oben bei Z genannten Bedeutungen  
 hat und  $n^1$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, oder  
 ferner Amino, Mono- oder Dialkylamino, Cycloalkylamino,  
 5 Hydrazino, Alkyl- oder Dialkylhydrazino, Pyridino,  
 Morpholino, Dimethylmorpholino, einen Rest der Formel



worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Alkylreste  
 bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit dem sie  
 verknüpfenden C-Atom einen Cycloalkylrest bilden, oder  
 15 ferner einen Rest der Formel



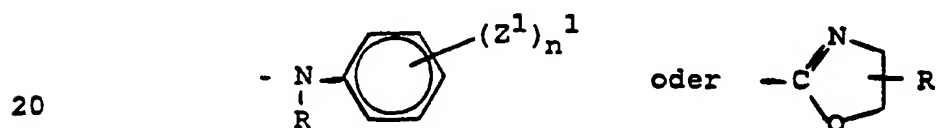
20 worin  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff  
 oder Alkyl stehen,  
 bedeuten.

2. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1, dadurch  
 25 gekennzeichnet, daß in Formel (I)  
 Z unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -  
 Alkyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ Alkylthio, wobei die Alkyl-,  
 Alkoxy- und Alkylthiogruppen unsubstituiert oder ein-  
 oder mehrfach durch Halogenatome, insbesondere Fluor  
 30 oder Chlor substituiert sind,  $(C_3-C_6)$ Cycloalkyl, das  
 unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_4)$ Alkyl substituiert ist,  
 Amino,  $(C_1-C_4)$ Alkylamino, Di- $(C_1-C_4)$ alkylamino,  
 Hydroxymethyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy-methyl, Phenyl oder Phenoxy,  
 wobei Phenyl und Phenoxy unsubstituiert oder ein- oder  
 35 mehrfach durch Halogen oder einfach durch Trifluormethyl  
 oder durch ein oder mehrere Halogenatome und ein

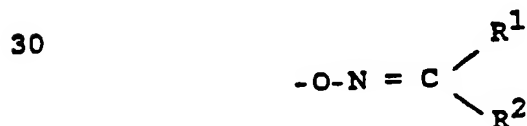
Trifluormethyl substituiert ist, oder zwei benachbarte  
 Substituenten Z für die divalente Gruppe  $-O-CH_2-O-$ ,  
 $-S-CH_2-O-$  oder  $-S-CH_2-S-$  stehen und  
 n 0, 1, 2 oder 3  
 5 bedeuten.

3. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1 oder 2,  
 dadurch gekennzeichnet, daß

10 X Hydroxy,  $-OCH_2Si(CH_3)_3$ ,  $(C_3-C_6)$ Cycloalkoxy,  
 Phenyl $(C_1-C_6)$ alkoxy, Phenoxy,  $(C_2-C_6)$ Alkenyloxy,  
 $(C_2-C_6)$ Alkinyloxy,  $(C_1-C_6)$ Alkoxy,  $(C_1-C_6)$ Alkylthio,  
 wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe unsubstituiert  
 oder ein- oder zweifach durch  $(C_1-C_2)$ Alkoxy, Mono- oder  
 15 Di- $(C_1-C_6)$ Alkylamino,  $(C_1-C_2)$ Alkylthio, Cyano oder ein-  
 oder mehrfach durch Halogen substituiert ist,  
 einen Rest der Formel



worin jeweils R Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ Alkyl bedeutet,  
 $Z^1$  die bei Z oben genannte Bedeutung hat und  $n^1$  0, 1, 2  
 25 oder 3 ist, oder  
 ferner Amino, Mono- oder Di- $(C_1-C_4)$ alkylamino,  $(C_5-C_6)$ -  
 Cycloalkylamino, Hydrazino, Piperidino, Morpholino oder  
 2,6-Dimethylmorpholino, einen Rest der Formel



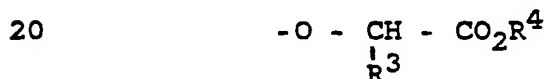
worin  
 35  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $(C_1-C_4)$ Alkyl bedeuten  
 oder  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit dem sie verknüpfenden

C-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest bilden,  
oder einen Rest der Formel



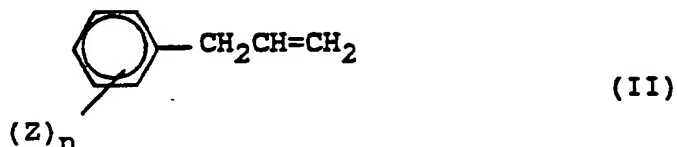
worin  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff  
oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl stehen,  
10 bedeutet.

4. Verbindungen oder deren Salze nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
Z unabhängig voneinander Halogen, insbesondere Fluor oder  
15 Chlor, Nitro,  $(C_1-C_4)$ Alkyl,  $(C_1-C_4)$ Alkoxy oder  
Trifluormethyl und  
n 0, 1 oder 2 und  
X Hydroxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy oder einen Rest der Formel



worin  $R^3$  für Wasserstoff oder  $CH_3$  und  $R^4$  für Wasserstoff  
oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl stehen,  
25 bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der nach einem oder mehreren  
der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I)  
oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man eine  
30 Verbindung der Formel (II)



worin  $(Z)_n$  die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat,  
mit einem Nitroxid der Formel (III)



5

worin X die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat,  
umsetzt.

10 6. Pflanzenschützende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze nach einem  
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und inerte Zusatzstoffe  
enthalten.

15 7. Selektive herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie Herbizide in Kombination mit Verbindungen der Formel (I)  
oder deren Salze die nach einem oder mehreren der Ansprüche  
1 bis 4 definiert sind, enthalten.

20 8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie als Herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe Carbamate,  
Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-,  
Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy-, Benzyloxyphenoxy- und  
Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate und  
Cyclohexandion-derivate enthalten.

25

9. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in  
Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Herbizid in Kombination mit nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I)  
30 oder deren Salze auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die  
Anbaufläche appliziert.

10. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen gegen  
phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch  
35 gekennzeichnet, daß man Herbizide in Kombination mit nach

einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

- 5      11. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze zum Schutz von phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01966

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 D 261/04, A 01 N 25/32														
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.<sup>5</sup></td> <td style="padding: 5px;">C 07 D; A 01 N</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 D; A 01 N								
Classification System	Classification Symbols													
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 D; A 01 N													
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 70%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0148795 (MONTEDISON S.P.A.) 17 July 1985, see the whole document  --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A1, 0334120 (BASF AG) 27 September 1989, see the whole document  --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">Patent Abstracts of Japan, Volume 11, No. 317; C452, abstract from JP 62-103070, publ. 1987-05-13 MITSUI TOATSU CHEM INC  -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	EP, A2, 0148795 (MONTEDISON S.P.A.) 17 July 1985, see the whole document  --	1-11	A	EP, A1, 0334120 (BASF AG) 27 September 1989, see the whole document  --	1-11	A	Patent Abstracts of Japan, Volume 11, No. 317; C452, abstract from JP 62-103070, publ. 1987-05-13 MITSUI TOATSU CHEM INC  -----	1-11
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>												
A	EP, A2, 0148795 (MONTEDISON S.P.A.) 17 July 1985, see the whole document  --	1-11												
A	EP, A1, 0334120 (BASF AG) 27 September 1989, see the whole document  --	1-11												
A	Patent Abstracts of Japan, Volume 11, No. 317; C452, abstract from JP 62-103070, publ. 1987-05-13 MITSUI TOATSU CHEM INC  -----	1-11												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>														
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">5 February 1991 (05.02.91)</td> <td style="padding: 5px;">8 March 1991 (08.03.91)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">European Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	5 February 1991 (05.02.91)	8 March 1991 (08.03.91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office					
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report													
5 February 1991 (05.02.91)	8 March 1991 (08.03.91)													
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer													
European Patent Office														

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01966

SA 41629

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten Internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/12/90  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A2- 0148795	17/07/85	AT-A-B-	383724	10/08/87
		AU-B-	585493	22/06/89
		AU-D-	3790185	31/07/86
		CA-A-	1250299	21/02/89
		JP-A-	60226865	12/11/85
		US-A-	4661599	28/04/87
		US-A-	4810281	07/03/89
		ZA-A-	8500367	16/07/85
-----				
EP-A1- 0334120	27/09/89	DE-A-	3809765	05/10/89

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01966

<b>I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifizierungssymptolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 C 07 D 261/04, A 01 N 25/32		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem Int.Cl.5	Klassifikationssymbole C 07 D; A 01 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP, A2, 0148795 (MONTEDISON S.P.A.) 17 Juli 1985, siehe Dokument insgesamt <div style="text-align: center;">--</div>	1-11
A	EP, A1, 0334120 (BASF AG) 27 September 1989, siehe Dokument insgesamt <div style="text-align: center;">--</div>	1-11
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr 317, C452, Zusammenfassung von JP 62-103070, publ 1987-05-13 MITSUI TOATSU CHEM INC <div style="text-align: center;">--</div> <div style="text-align: center;">-----</div>	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>5. Februar 1991</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>= 8. 03. 91</b>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 10px;">M. PEIS</div> <div style="margin-left: 20px;">M. Peis</div> </div>

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 90/01966**

SA 41629

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/12/90  
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A2- 0148795	17/07/85	AT-A-B-	383724	10/08/87
		AU-B-	585493	22/06/89
		AU-D-	3790185	31/07/86
		CA-A-	1250299	21/02/89
		JP-A-	60226865	12/11/85
		US-A-	4661599	28/04/87
		US-A-	4810281	07/03/89
		ZA-A-	8500367	16/07/85
<hr/>				
EP-A1- 0334120	27/09/89	DE-A-	3809765	05/10/89

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82